

10/541391

P28122.P03

JC14 Rec'd PCT/PTO 01 JUL 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Hideyasu MATSUMURA et al. **Mail Stop PCT**
Appl. No: Not Yet Assigned **PCT Branch**
I. A. Filed : March 22, 2004
(U.S. National Phase of PCT/JP2004/003854)
For : EXPANDABLE BEADS OF STYRENE-MODIFIED LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE-BASED RESIN, PRODUCTION METHOD THEREFOR, PRE-EXPANDED BEADS AND EXPANDED MOLDED ARTICLE

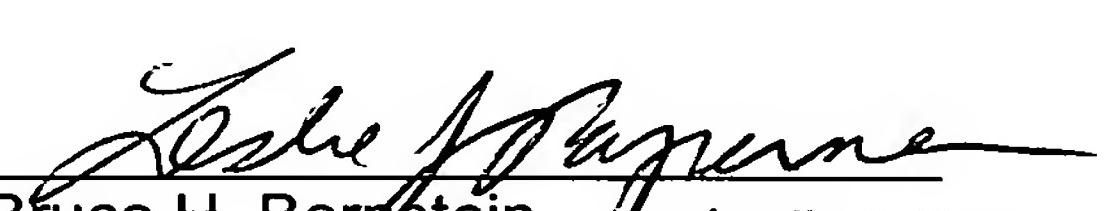
CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents
U.S. Patent and Trademark Office
Customer Service Window, Mail Stop PCT
Randolph Building
401 Dulany Street
Alexandria, VA 22314

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 and 365 based upon Japanese Application No. 2003-082973, filed March 25, 2003. The International Bureau already should have sent a certified copy of the Japanese application to the United States designated office. If the certified copy has not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,
Hideyasu MATSUMURA et al.


Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027


Leslie J. Paperner
Reg. No. 33,329

June 30, 2005
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1950 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

PCT/JP2004/003854

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-082973

[ST. 10/C]: [JP2003-082973]

出願人
Applicant(s): 積水化成品工業株式会社

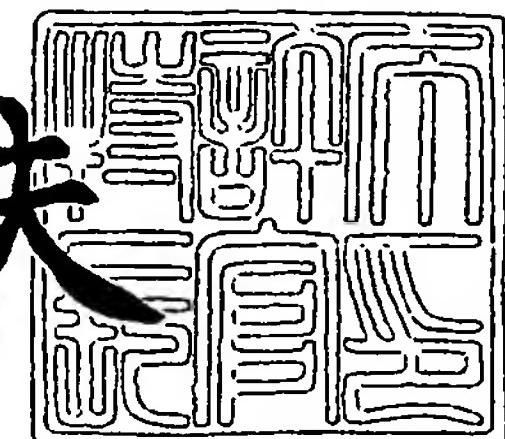
REC'D 13 MAY 2004
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3034399

【書類名】 特許願
【整理番号】 PSE-11103
【提出日】 平成15年 3月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 9/16
【発明の名称】 スチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子、その製造方法、予備発泡粒子及び発泡成形体
【請求項の数】 6
【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市守山4-1-14-203
【氏名】 松村 英保
【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡水口町泉1259
【氏名】 筒井 恭孝
【特許出願人】
【識別番号】 000002440
【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100065248
【弁理士】
【氏名又は名称】 野河 信太郎
【電話番号】 06-6365-0718
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014203
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9716731

特願2003-082973

ページ： 2/E

【プルーフの要否】 要

出証特2004-3034399

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子、その製造方法、予備発泡粒子及び発泡成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分100重量部に対して、300重量部を超える1000重量部以下のスチレン系樹脂成分を含有する基材樹脂と揮発性発泡剤とを含む発泡性樹脂粒子であって、前記低密度ポリエチレン系樹脂成分と前記スチレン系樹脂成分とのグラフト重合体からなるゲル分が該基材樹脂中に2～40重量%含まれていることを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子。

【請求項2】 請求項1に記載のスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を予備発泡させて得られた予備発泡粒子。

【請求項3】 請求項2に記載の予備発泡粒子を発泡成形させて得られた発泡成形体。

【請求項4】 分散剤を含む水性懸濁液中に、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子100重量部と、スチレン系モノマー50～300重量部と、前記スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを分散させ、

前記スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系モノマーを前記低密度ポリエチレン樹脂粒子に含浸せしめた後、

前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-8)°Cを超えて、かつ(T+1)°C未満の温度で、前記スチレン系モノマーの第1の重合を行い、

重合転化率が80.0～99.9%に達したときに、スチレン系モノマーと、スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを加え、前記ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-15)°Cを超えて、かつ(T+5)°C未満の温度で、前記スチレン系モノマーの第2の重合を行い（但し、第1の重合と第2の重合で使用するスチレン系モノマーの合計が300重量部を超える1000重量部以下）、

重合中もしくは重合終了後に揮発性発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。

【請求項5】 分散剤を含む水性懸濁液中に、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子100重量部と、スチレン系モノマー50～300重量部と、前記スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを分散させ、

前記スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系モノマーを前記低密度ポリエチレン樹脂粒子に含浸せしめた後、

前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-8)°Cを超え、かつ(T+1)°C未満の温度で、前記スチレン系モノマーの第1の重合を行い、

重合転化率が80.0～99.9%に達したときに、スチレン系モノマーと、スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを加え、前記ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-8)°Cを超え、かつ(T+1)°C未満の温度で、前記スチレン系モノマーの第2の重合を行い（但し、第1の重合と第2の重合で使用するスチレン系モノマーの合計が300重量部を超える1000重量部以下）、

重合中もしくは重合終了後に揮発性発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。

【請求項6】 前記直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子が、粒子の長さをL、平均径をDとした場合のL/Dが0.6～1.6である円筒状ないしは略球状であり、平均粒子径が0.2～1.5mmである請求項4又は5に記載のスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子、その製造方法、予備発泡粒子及び発泡成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般にポリエチレン系樹脂の発泡体は、弾性が高く、耐油性、耐衝撃性に優れているので、包装資材として使用されている。しかし、剛性が低く圧縮強度が弱い等という短所を有している。一方、ポリスチレン系樹脂の発泡体は剛性には優れているが、脆いという短所を有している。

【0003】

このような欠点を改良する方法として、特公昭51-46138号公報（特許文献1）、特開昭62-59642号公報（特許文献2）では、ポリエチレン系樹脂にスチレンモノマーを含浸させて重合を行い、スチレン改質ポリエチレン系樹脂発泡粒子を得る方法が提案されている。これらの方法で用いられるポリエチレン系樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等がほとんどで、ポリエチレンを架橋することで成形性の向上や成形体の物性を向上させる場合が多い。架橋により気泡膜の強度は高くなり、発泡成形時の張力が増すため気泡膜の破れがなくなり、高倍化も可能となって外観良好な発泡成形品が得られ、発泡成形体の衝撃強度も強めることができる。しかし、あらかじめ架橋させたポリエチレンを使用するか、スチレンモノマーの重合が終わった時点で温度を更に上げ、ポリエチレンを架橋させる架橋工程を設ける必要があった。

【0004】

また、これらの問題を解決するため特許第2668384号（特許文献3）では、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子100重量部、ビニル芳香族モノマー5～300重量部及び該モノマー100重量部に対して1～3重量部の重合開始剤を水性媒体中に分散させ、前記モノマーの重合が実質的に起こらない温度に加熱して前記モノマーを前記ポリエチレン系樹脂粒子の内部及び表面に含浸せしめた後、上記水性懸濁液の温度を上昇させて前記モノマーの重合を行い、ビニル芳香族重合体をポリエチレン中にミクロ分散させることで、剛性及び耐衝撃性に優れた改質ポリエチレン系樹脂発泡成形体を得る方法が提案されている。

【0005】

この特許の実施例では融点が122℃の直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂粒子にスチレンモノマーを加えた後、115℃で重合を行うことが示されている（なお、この特許の実施例では、融点が明記されていないが、本発明の発明者等は、実施例に記載された樹脂粒子の商品名から、樹脂粒子が上記融点を示すことを確認している）。この温度で重合した場合スチレンのポリエチレン鎖へのグラフト重合が起こりやすく、結果として得られる樹脂は、架橋はしないもののポリエチレン鎖へのポリスチレンのグラフト重合が起こり、良好な発泡成形体を得ることができる。しかし、ポリエチレン100重量部に対するスチレンモノマーの量は5～300重量部であり、300重量部を超えるスチレンモノマーを含有させることができなかつた。

【0006】

【特許文献1】

特公昭51-46138号公報

【特許文献2】

特開昭62-59642号公報

【特許文献3】

特許第2668384号

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

スチレンモノマーをポリエチレン系樹脂粒子に含浸重合させて得られる樹脂に揮発性発泡剤を含有させ、加熱成形して発泡成形体を得る場合、発泡成形体の衝撃強度を高め、また発泡成形品を加熱した場合の寸法変化を小さくする、言い換えると耐熱性をもたせたり、剛性を更に高めたりするにはポリエチレンを架橋させる必要があった。しかし、架橋させるには、架橋剤の使用や製造工程が増えることによるコストアップの問題があった。

【0008】

また、ポリエチレンに対するスチレンモノマーの量が多い場合、ポリエチレンに吸収されずに単独で重合が起こるためポリスチレンの粉末樹脂が多数発生するという問題があった。

【0009】

従って、ポリエチレンに対するスチレンの比率を広く変化させることができ、しかも十分な強度を有する発泡成形体を提供できるスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の開発が期待されている。

【0010】**【課題を解決するための手段】**

本発明は、ポリエチレン系樹脂の本来の性質である耐衝撃性に優れ、剛性を改良し、更に加熱時の寸法安定性にも優れた発泡成形体を、ポリエチレン鎖を架橋することなく得ることを目的とする。

【0011】

本発明の発明者等は、上記目的を実現するため鋭意研究を重ねた結果、ポリエチレンとして直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂を選択し、該樹脂にスチレン系モノマーを含浸重合させる際、重合開始剤の選択及び重合温度を制御することにより、スチレンのポリエチレン鎖へのグラフト重合等に由来するゲル分の量を制御し、耐衝撃性、剛性、耐熱性などの物性を満足する発泡成形体を与えるスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を得られることを見い出し本発明に至った。

【0012】

かくして、本発明によれば、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分100重量部に対して、300重量部を超える1000重量部以下のスチレン系樹脂成分を含有する基材樹脂と揮発性発泡剤とを含む発泡性樹脂粒子であって、前記低密度ポリエチレン系樹脂成分と前記スチレン系樹脂成分とのグラフト重合体からなるゲル分が該基材樹脂中に2～40重量%含まれていることを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子が提供される。

【0013】

更に、本発明によれば、上記スチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子を予備発泡させて得られた予備発泡粒子が提供される。

【0014】

また、本発明によれば、上記予備発泡粒子を発泡成形させて得られた発泡成形

体が提供される。

【0015】

更に、本発明によれば、分散剤を含む水性懸濁液中に、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子100重量部と、スチレン系モノマー50～300重量部と、前記スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを分散させ、

前記スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系モノマーを前記低密度ポリエチレン樹脂粒子に含浸せしめた後、

前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-8) °Cを超えて、かつ(T+1) °C未満の温度で、前記スチレン系モノマーの第1の重合を行い、

重合転化率が80.0～99.9%に達したときに、スチレン系モノマーと、スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを加え、前記ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-15) °Cを超えて、かつ(T+5) °C未満の温度で、前記スチレン系モノマーの第2の重合を行い（但し、第1の重合と第2の重合で使用するスチレン系モノマーの合計が300重量部を超える1000重量部以下）、

重合中もしくは重合終了後に揮発性発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

【0016】

また、本発明によれば、分散剤を含む水性懸濁液中に、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂粒子100重量部と、スチレン系モノマー50～300重量部と、前記スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを分散させ、

前記スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱して前記スチレン系モノマーを前記低密度ポリエチレン樹脂粒子に含浸せしめた後、

前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-8) °Cを超えて、かつ(T+1) °C未満の温度で、前記スチレン系モノマーの第1の重合を

行い、

重合転化率が80.0～99.9%に達したときに、スチレン系モノマーと、スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを加え、前記ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-8)°Cを超えるか(T+1)°C未満の温度で、前記スチレン系モノマーの第2の重合を行い(但し、第1の重合と第2の重合で使用するスチレン系モノマーの合計が300重量部を超える1000重量部以下)、

重合中もしくは重合終了後に揮発性発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】

まず、本発明のスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子(以下、発泡性樹脂粒子と称する)は、無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分及びスチレン系樹脂成分を含有する基材樹脂と揮発性発泡剤とを含む。

【0018】

本発明において使用される無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分(以下、単にポリエチレン系樹脂成分と称する)は、エチレンとα-オレフィンとの共重合体が挙げられる。α-オレフィンとしては1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3,3-ジメチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。この内、1-ブテン、1-ヘキセンが好ましい。エチレンとα-オレフィンとの構成比は、所望する物性に応じて適宜変化するが、1:0.01～0.1(重量比)の範囲であることが好ましい。なお、低密度とは、0.910～0.925の範囲を意味する。

【0019】

また、本発明の効果を阻害しない範囲で、架橋及び/又は分岐鎖を有する低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレ

ン・酢酸ビニル共重合体、エチレンアクリル酸共重合体、これら2種以上を併用してもよい。

【0020】

スチレン系樹脂成分は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等のモノマー由来の樹脂成分が挙げられる。

【0021】

スチレン系樹脂成分の量は、ポリエチレン系樹脂成分100重量部に対して300重量部を超える場合、1000重量部以下、好ましくは300重量部を超える、900重量部以下である。300重量部を超えるスチレン系樹脂成分を均一に含む発泡性樹脂粒子は、従来法で得ることは困難であるが、本発明では得ることができる。また、1000重量部を超える場合、ポリエチレン系樹脂成分の弾性が高く、耐油性、耐衝撃性が良好であるという特性が発現し難い。更に、ポリエチレン系樹脂成分の内部にスチレンが十分に吸収されず単独で重合するため、多量の粉末を発生することとなる。

【0022】

揮発性発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ヘキサン等の炭化水素を単独もしくは2種以上混合して用いることができる。発泡剤の含有量は、発泡性樹脂粒子を構成する樹脂成分（ポリエチレン系樹脂成分及びスチレン系樹脂成分の合計）100重量部に対して、5～10重量部であることが好ましい。

【0023】

更に、本発明では、ポリエチレン系樹脂成分とスチレン系樹脂成分とのグラフト重合体からなるゲル分が発泡性樹脂粒子の基材樹脂中に2～40重量%含まれる。ゲル分が2重量%未満の場合、衝撃強度や加熱時の成形体の寸法変化などの改善が十分でない。一方、40重量%を超えた場合、気泡膜強度が高すぎるため、成形時の伸びが悪くなるため成形品の外観が劣るため好ましくない。より好ましいゲル分の割合は、5～35重量%である。なお、ゲル分組成にスチレン成分が含まれることは熱分解GCにより確認する。

【0024】

また、発泡性樹脂粒子は、粒子の長さをL、平均径をDとした場合のL/Dが0.6～1.6である円筒状ないしは略球状であり、平均粒子径が0.3～2.0mmであることが好ましい。L/Dが0.6以下ないしは1.6以上のように扁平度が大きい場合は、スチレン改質の発泡性樹脂粒子として予備発泡し、金型に充填して発泡成形体を得る際の金型への充填性が悪くなるため好ましくない。また形状も充填性をよくするには略球状がより好ましい。平均粒子径は0.3mm未満の場合、発泡剤の保持性が低くなり、低密度化が困難となるため好ましくない。2.0mmを超える場合、充填性が悪くなるだけでなく成形体の薄肉化も困難となるため好ましくない。

【0025】

次に、本発明の発泡性樹脂粒子の製造方法を説明する。

【0026】

ポリエチレン系樹脂粒子100重量部に対するスチレン系モノマーが300重量部を超える場合、ポリスチレンの粉末粒子が多くなる傾向にある。粉末の発生を極力少なくするために、以下のようにスチレン系モノマーを2段階に分けてポリエチレン系樹脂粒子に含浸させる。

【0027】

まず、ポリエチレン系樹脂粒子は、粒子の長さをL、平均径をDとした場合のL/Dが0.6～1.6である円筒状ないしは略球状であり、平均粒子径が0.2～1.5mmであることが好ましい。L/Dが0.6以下ないしは1.6以上のように扁平度が大きい場合は、スチレン改質の発泡性樹脂粒子として予備発泡し、金型に充填して発泡成形体を得る際の金型への充填性が悪くなるため好ましくない。また形状も充填性をよくするには略球状がより好ましい。平均粒子径は0.2mm未満の場合、発泡剤の保持性が低くなり、低密度化が困難となるため好ましくない。1.5mmを超える場合、充填性が悪くなるだけでなく成形体の薄肉化も困難となるため好ましくない。

【0028】

水性懸濁液を構成する水性媒体としては、水、水と水溶性溶媒（例えば、低級アルコール）との混合媒体が挙げられる。

【0029】

分散剤としては、特に限定されず、公知のものをいずれも使用することができる。具体的には、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸ナトリウム、酸化マグネシウム等の難溶性無機物等が挙げられる。

【0030】

重合開始剤としては一般にスチレン系モノマーの懸濁重合開始剤として用いられているものを使用できる。但し、種類に応じてゲル分発生率が異なる。たとえば、水素引き抜き効果の比較的強い、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルーパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネット、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン等を用いるとゲル分は多くなり、水素引き抜き効果の比較的弱い、*t*-ブチルパーオキシー-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン等を用いるとゲル分は少なくなる。これらの重合開始剤は、所望するゲル分に応じて、単独もしくは2種以上を併用してもよい。

【0031】

重合開始剂量は、スチレン系モノマー100重量部に対して、0.1～0.9重量部が好ましい。0.1重量部未満ではスチレンの重合がスムーズに行われず、ポリエチレン系樹脂粒子表面や外部において単独で重合するため均一性を損なうし、粉末の生成も多くなり好ましくない。0.9重量部を超える重合開始剤の使用は、スチレン系樹脂の分子量を低くする。良好な物性を得るためにスチレン分の分子量は20万～40万程度が好ましいが、0.9重量部を超える量ではこれを下回るものしか得られない。

【0032】

次に、スチレン系モノマーが実質的に重合しない温度に加熱してスチレン系モノマーをポリエチレン系樹脂粒子に含浸させる。

【0033】

ポリエチレン系樹脂粒子内部にスチレン系モノマーを含浸させる時間は30分～2時間が適当である。十分に含浸させる前に重合が進行するとスチレンの微粉

末を生成してしまうからである。前記モノマーが実質的に重合しない温度とは、高い方が含浸速度を速めるには有利であるが、重合開始剤の分解温度を考慮して決定する必要がある。

【0034】

更に、前記ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-8)～(T+1)°Cの温度で、前記スチレン系モノマーの第1の重合を行う。(T-8)°Cより低い又は(T+1)°Cより高い温度の場合、グラフト重合が十分起こらない。

【0035】

次に、重合転化率が80.0～99.9%に達したときに、スチレン系モノマーと、スチレン系モノマー100重量部に対して0.1～0.9重量部の重合開始剤とを加え、前記ポリエチレン系樹脂粒子の融点をT°Cとしたとき、(T-15)～(T+5)°Cの温度とすることで、前記低密度ポリエチレン系樹脂粒子への前記スチレン系モノマーの含浸と第2の重合とを行う。但し、第1の重合と第2の重合で使用するスチレン系モノマーの合計は、300重量部を超えて1000重量部以下である。

【0036】

重合転化率が80.0%に達していれば300重量部を超えるスチレン系モノマーを添加した時、ポリエチレン系樹脂粒子中に速やかに含浸及び重合が行われるためポリスチレンの粉末粒子の発生を抑えることができる。重合転化率が99.9%を超えると添加されたスチレン系モノマーは含浸されにくくなり、重合速度も低下するため粉末の発生を抑えにくくなる。

【0037】

2回目のスチレン系モノマーと重合開始剤混合液の添加方法は、連続的でも断続的でもよいが、重合粉末の生成を防ぐためにポリエチレン系樹脂粒子内部への含浸と重合をほぼ同時に使う必要がある。比較的高い温度での重合であるため、あまり添加速度が速いと含浸される前に重合が進んでしまうため好ましくない。重合転化率が高くなりすぎると重合速度が低下するため、極端に遅い添加速度は重合を妨げるため好ましくない。例えば、添加速度は、300～1000重量部

を添加するのに3～5時間である。

【0038】

また、第2の重合の重合温度を $(T-8) \sim (T+1)$ ℃の範囲とすれば、グラフト重合をより効率よく起こすことができる。好ましい。

【0039】

最後に、重合中もしくは重合終了後の樹脂粒子に揮発性発泡剤を含浸することで発泡性樹脂粒子を得ることができる。

【0040】

上記のようにして得られた本発明の発泡性樹脂粒子は、公知の方法で所定の密度に予備発泡させることで予備発泡粒子とすることができる。

【0041】

更に、予備発泡粒子を金型内に充填し、再度加熱して予備発泡粒同士を熱融着させることで、発泡成形体を得ることができる。加熱用の媒体は水蒸気が好適に使用される。発泡成形体の密度は $20 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ が好ましい。 20 kg/m^3 より低密度にすると十分な強度が得られず、 200 kg/m^3 より高密度では軽量化ができないことやポリエチレン発泡成形体の特徴のひとつである弾性等が十分に発揮できいため好ましくない。

【0042】

得られた発泡成形体は強靭であり、衝撃強度に優れたものである。また、ステレンでの改質により剛性も高い。発泡成形体を $21.5 \times 4 \times 2 \text{ cm}$ の大きさにカットしたサンプルを、 155mm のスパンで配置された一対の保持部材上に載置し、両保持部材の中間位置でかつサンプルの幅方向の中心位置に、重さ 321g の鋼球を落下させた時のサンプルが破壊された高さの最低値を落球衝撃値とした時、落球衝撃値が 85cm 以上であることが好ましい。落球衝撃値が 85cm 未満の成形体でも使用することは可能であるが、 85cm 以上であれば割れ欠けを嫌う物や重量部品の梱包材等への使用も可能となる。

【0043】

本発明の発泡成形体は、種々の用途に使用できるが、特にバンパー内部に装着されるエネルギー吸収材、自動車内装材、重量物の梱包材等に好適に使用できる

【0044】

【実施例】

以下実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0045】

(ゲル分の測定)

樹脂粒子1gをフラスコに計量し、トルエン100mlを加えた後、130℃のオイルバス中にて24時間かけて溶解させる。オイルバスより取り出した後、直ちに80メッシュ(Φ0.12mm)の金網にて濾過し、金網上に残った沸騰トルエンに不溶の試料を取り出す。取り出した試料を130℃のオープン中に1時間放置してトルエンを除去乾燥し、残った固体物の重量を測定する。ゲル分率は次式で求められる。

【0046】

【数1】

$$\frac{\text{残った固体物の重量}}{\text{試料重量}} \times 100 = \text{ゲル分 (重量\%)}$$

【0047】

残った固体物を約200μg精秤し、強磁性金属体(パイロホイル：日本分析工業社製)に圧着するように包み、熱分解装置キューリーポイントパイロライザーJHP-3型(日本分析工業社製)を用いて発生した分解生成物をガスクロマトグラフAuto System(パーキンエルマー社製)を用いてポリスチレン量を測定した。その測定条件は、パイロホイル590℃-5set、オープン温度280℃、ニードル温度300℃で、カラムはDB-5(0.25μm×Φ0.25mm×30m J&W社製)を用いた。カラム温度条件は、50℃(1分)→昇温10℃/分→100℃→昇温40℃/分→320℃(3.5分)で、キャリアーガスHe、キャリアー流量1ml/分、カラム入口圧力12psi、注入口温度300℃、検出器温度300℃、検出器FIDとした。定量は標準試

料に旭化成社製ポリスチレン樹脂QC254を用いた絶対検量線法である。

【0048】

(衝撃強度の測定)

各実施例、比較例の予備発泡粒子から製造した発泡成形体を、 $215 \times 40 \times 20$ mmの大きさにカットしたサンプルを作製した。次にこのサンプルを、 15 mmのスパンで配置された一対の保持部材上に載置したのち、両保持部材の中間位置でかつサンプルの幅方向の中心位置に、所定の高さから重さ 321 gの鋼球を落下させて、サンプルの破壊の有無を確認した。

【0049】

この試験を鋼球を落下させる高さを変えて繰り返し行い、サンプルが破壊された高さの最低値を落球衝撃値とし、衝撃強度を評価した。

【0050】

(樹脂粒子中のポリスチレン成分の分子量の測定)

重合体の平均分子量 (M_w) は GPC (Gel Permeation Chromatography) によって以下の条件で測定した。

【0051】

測定装置：東ソー社製 高速GPC装置 HLC-8020

カラム：積水ファインケミカル社製 HSG-60S×2本 HSG-40H ×1本 HS G-20H×1本

測定条件：カラム温度： 40°C

移動相：THF (テトラハイドロフラン)

流量： $1.0\text{ ml}/\text{分}$

注入量： 500 ml

検出器：東ソー社製 RID-6A

試料の分子量測定：試料の分子量測定に当たっては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の分子量の対数とカウンド数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択した。また本発明においてポリスチレンの検量線は、重量平均分子量が 2.74×10^3 、 1.91×10^4 、 1.02×10^5 、 3.55×10^5 、 2.89×10^6 、 4.48

$\times 10^6$ である東ソー社製の6個のポリスチレン標準試料（TSKスタンダードポリスチレン）を用いて作製した。

【0052】

(粉末量の測定)

重合スラリーサンプルを、上部に35メッシュの金網を貼り付けた通水孔を有するポリビーカーに約1000g計量する。これに洗浄水約6リットルを徐々に流し込み、上部通水孔から流れ出た液を採取する。この液をガラス繊維ろ紙（GA-100）で濾過し、60℃のオーブン中で3時間乾燥させた後、乾いた粉末樹脂の重量を測定する。また、洗浄後のスラリーサンプルに残っている樹脂も乾燥させてその重量を測定し、下式により粉末量を求める。

【0053】

【数2】

$$\frac{\text{粉末樹脂重量 (g)}}{\text{乾燥樹脂重量 (g)}} \times 100 = \text{粉末量(重量\%)}$$

【0054】

(発泡成形体密度の測定)

JIS A 9511:1995「発泡プラスチック保温板」記載の方法で測定した。

【0055】

(圧縮強度の測定)

JIS A 9511:1995「発泡プラスチック保温材」記載の方法により測定した。すなわち、テンシロン万能試験機UCT-10T（オリエンテック社製）を用いて、試験体サイズは50×50×50mmで圧縮速度を10mm/minとして5%圧縮時の圧縮強度を測定した。

【0056】

実施例1

(ポリエチレン系樹脂粒子の作成)

直鎖状低密度ポリエチレン（エチレン・ヘキセン共重合体、メルトイインデック

ス1.0 g／10 min、密度0.921 g／ml、融点126°C)を押出機にて造粒し、L/D=0.9、平均粒径が0.8 mmの略球状のポリエチレン系樹脂粒子を得た。なお、造粒時に気泡調整剤として、前記ポリエチレン100重量部に対して0.5重量部のタルクを添加した。

【0057】

(スチレン改質ポリエチレン樹脂粒子の作製)

内容積100リットルのオートクレーブに純水40kg、分散剤としてピロリン酸マグネシウム200g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ20gを加えて水性媒質とし、上記ポリエチレン系樹脂粒子8kgを懸濁させ、回転数150 rpmで攪拌した。

【0058】

これにスチレンモノマー16kg(ポリエチレン100重量部に対して200重量部)とt-ブチルパーオキシー2-エチルヘキシルカーボネート48g(スチレンモノマー100重量部に対して0.3重量部)を含んだ混合液を加えて60°Cの温度で60分間放置してポリエチレン樹脂中にスチレンモノマーを含浸させた後、119°Cに昇温し3時間重合させた。スチレンモノマーの重合転化率が85.0%に達した後、119°Cの温度で、スチレンモノマー16kg(ポリエチレン100重量部に対して200重量部)とt-ブチルパーオキシベンゾエート48g(スチレンモノマー100重量部に対して0.3重量部)を含んだ混合液を加えてポリエチレン内部にスチレンモノマーを含浸させながら重合を行った。その後140°Cの温度に昇温して2時間維持し、残存モノマーを強制重合させて減少させた後、冷却してスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は0.7重量%であった。ゲル分を測定したところ、7.2重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は1.6重量%であった。

【0059】

(発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子の作成及びその発泡・成形評価)

内容積50リットルの耐圧で密閉可能なV型ブレンダーに上記スチレン改質ポ

リエチレン系樹脂粒子20kgを投入し、密閉してから回転させブタン2800gを圧入した。そして、70℃の温度に昇温して4時間維持してブタンを含浸させ後、冷却して発泡性スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。取り出した発泡性樹脂粒子は直ちに水蒸気でカサ密度33kg/m³に予備発泡した。翌日この予備発泡粒子を金型内に充填し、蒸気により加熱して予備発泡粒子同士を熱融着させ、発泡成形体を得た。得られた発泡成形体の圧縮強度は40N/cm²であり落球衝撃値は85cmと高く強度に優れたものであった。また、耐熱温度を測定したところ、加熱寸法変化は80℃で0.4%であった。

【0060】

実施例2

重合温度を121℃としたこと以外は、実施例1と同様に重合を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は0.8重量%であった。ゲル分を測定したところ、26.5重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は5.8重量%であった。得られた成形体の圧縮強度は42N/cm²であり落球衝撃値は95cmと高く強度に優れたものであった。また、耐熱温度を測定したところ、加熱寸法変化は85℃で0.4%であった。

【0061】

実施例3

重合温度を122℃としたこと以外は、実施例1と同様に重合を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は0.7重量%であった。ゲル分を測定したところ、33.5重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は7.0重量%であった。得られた成形体の圧縮強度は44N/cm²であり落球衝撃値は95cmと高く強度に優れたものであった。また、耐熱温度を測定したところ、加熱寸法変化は85℃で0.3%であった。

【0062】

実施例4

重合温度を123℃としたこと以外は、実施例1と同様に重合を進め、スチレ

ン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は0.6重量%であった。ゲル分を測定したところ、20.8重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は4.6重量%であった。得られた成形体の圧縮強度は42N/cm²であり落球衝撃値は90cmと高く強度に優れたものであった。また、耐熱温度を測定したところ、加熱寸法変化は85℃で0.4%であった。

【0063】

実施例5

重合温度を125℃としたこと以外は、実施例1と同様に重合を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は0.5重量%であった。ゲル分を測定したところ、5.8重量%であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は2.0重量%であった。得られた成形体の圧縮強度は40N/cm²であり落球衝撃値は85cmと高く強度に優れたものであった。また、耐熱温度を測定したところ、加熱寸法変化は80℃で0.4%であった。

【0064】

実施例6

内容積100リットルのオートクレープに純水40kg、分散剤としてピロリン酸マグネシウム200g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ20gを加えて水性媒質とし、実施例1で得たポリエチレン系樹脂粒子4.4kgを懸濁させ、回転数150rpmで攪拌した。

【0065】

これにスチレンモノマー13.2kg（ポリエチレン100重量部に対して300重量部）とt-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキシルカーボネート39.6g（スチレンモノマー100重量部に対して0.3重量部）を含んだ混合液を加えて60℃の温度で60分間放置してポリエチレン樹脂中にスチレンモノマーを含浸させた後、122℃に昇温し3時間重合させた。スチレンモノマーの重合転化率が85%に達した後、122℃の温度で、スチレンモノマー22.4kg（ポリエチレン100重量部に対して500重量部）とt-ブチルパーオキシ

ベンゾエート 67.2 g (スチレンモノマー 100 重量部に対して 0.3 重量部) を含んだ混合液を加えてポリエチレン内部にスチレンモノマーを含浸させながら重合を行った。その後 140°C の温度に昇温して 2 時間維持し、残存モノマーを強制重合させて減少させた後、冷却してスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.8 重量% であった。ゲル分を測定したところ、38.5 重量% であった。ゲル分中のスチレン系樹脂成分は 8.2 重量% であった。

【0066】

比較例 1

重合温度を 117°C としたこと以外は、実施例 1 と同様に重合を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.5 重量% であった。ゲル分を測定したところ、0.3 重量% であった。得られた発泡成形体の圧縮強度は 36 N/cm² であり落球衝撃値は 80 cm であり、耐熱温度を測定したところ、加熱寸法変化は 75°C で 0.4 % であった。

【0067】

比較例 2

重合温度を 130°C とし、重合開始剤をジクミルパーオキサイドとしたこと以外は、実施例 1 と同様に重合を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。重合スラリー中に含まれる粉末量は 0.8 重量% であった。ゲル分を測定したところ、0.8 重量% であった。得られた発泡成形体の圧縮強度は 38 N/cm² であり落球衝撃値は 80 cm と高く強度に優れたものであったが、耐熱温度を測定したところ、加熱寸法変化は 75°C で 0.3 % であった。

【0068】

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 の原料比及び重合条件を表 1 に、得られた発泡性樹脂粒子のゲル分及び粉末量、発泡成形体の分子量、落球衝撃値及び圧縮強度を表 2 にまとめて示す。

【0069】

【表1】

	PE/PS	重合転化率 (%)	重合温度 (°C)	重合開始剤	開始剂量 (重量%)
実施例1	100/400	85.0	119	t-ブチルパーオキシペニツエート	0.3
実施例2	100/400	85.0	121	t-ブチルパーオキシペニツエート	0.3
実施例3	100/400	85.0	122	t-ブチルパーオキシペニツエート	0.3
実施例4	100/400	85.0	123	t-ブチルパーオキシペニツエート	0.3
実施例5	100/400	85.0	125	t-ブチルパーオキシペニツエート	0.3
実施例6	100/800	85.0	122	t-ブチルパーオキシペニツエート	0.3
比較例1	100/400	85.0	117	t-ブチルパーオキシペニツエート	0.3
比較例2	100/400	85.0	130	ジクミルパーオキサイト	0.3

【0070】

【表2】

	ゲル分 (重量%)	粉末量 (重量%)	耐熱性 (°C)	圧縮強度 (N/cm ²)	落球衝撃値 (cm)
実施例1	7.2	0.7	80	40	85
実施例2	26.5	0.8	85	42	95
実施例3	33.5	0.7	85	44	95
実施例4	20.8	0.6	85	42	90
実施例5	5.8	0.5	80	40	85
実施例6	38.5	0.8	85	48	85
比較例1	0.3	0.5	75	36	75
比較例2	0.8	0.8	75	38	80

【0071】

比較例3

重合転化率が60%に達した時に追加のスチレンモノマーを添加すること以外は実施例1と同様に重合を進め、スチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子を取り出した。ゲル分を測定したところ、5.6重量%であった。得られた発泡成形体の圧縮強度は38N/cm²であったが、重合がスムーズに行われなかつたためポリスチレンの粉末粒子の発生が多く（粉末量は1.6重量%）、発泡粒子の融着性が低下するため落球衝撃値は60cmであった。耐熱温度を測定したところ、加熱寸法変化は75℃で0.4%であった。

【0072】

【発明の効果】

本発明によれば、直鎖状低密度ポリエチレンにスチレンモノマーを含浸重合させる際、重合開始剤の選択及び重合温度を制御することにより、ゲル分を制御し、耐衝撃性、剛性、耐熱性などの物性を満足するスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂発泡粒子を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゲル分が制御されたスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂発泡粒子を提供することを課題とする。

【解決手段】 無架橋で直鎖状の低密度ポリエチレン系樹脂成分100重量部に対して、300重量部を超える1000重量部以下のスチレン系樹脂成分を含有する基材樹脂と揮発性発泡剤とを含む発泡性樹脂粒子であって、前記低密度ポリエチレン系樹脂成分と前記スチレン系樹脂成分とのグラフト重合体からなるゲル分が該基材樹脂中に2～40重量%含まれていることを特徴とするスチレン改質無架橋直鎖状低密度ポリエチレン系発泡性樹脂粒子により上記課題を解決する。

【選択図】 なし

特願 2003-082973

出願人履歴情報

識別番号 [000002440]

1. 変更年月日 1995年 8月10日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪市北区西天満二丁目4番4号

氏 名 積水化成品工業株式会社